

## Isocyanate group containing polymer mixture

**Patent number:** DE19711225  
**Publication date:** 1998-09-24  
**Inventor:** GRAS RAINER DR (DE)  
**Applicant:** HUELS CHEMISCHE WERKE AG (DE)  
**Classification:**  
- **International:** C07D487/18; C07D487/08; C07D471/08; C07D251/34;  
C09D5/46; C09D5/03; C09D175/00; C09D163/00;  
C07D487/18; C07D251/00; C07D247/02; C07D227/00;  
C09D163/00; C09D167/00; C08G18/58; C08G18/42;  
C08G18/78; C08G18/79  
- **European:** C07D487/20; C08G18/67D6F; C08G18/78R4;  
C08G18/79D; C08G59/40B2B; C09D163/00  
**Application number:** DE19971011225 19970318  
**Priority number(s):** DE19971011225 19970318

[Report a data error here](#)

### Abstract of DE19711225

A tricyclic diisocyanate (I) is of formula (1). Also claimed are (i) an isocyanate group containing mixture (II) that contains (I), an isocyanate group containing isocyanurate (III) of formula (2) and higher oligomers, a cyclic amidine (IV) of formula (3) and a diisocyanate (V) of formula OCN-R-NCO (4) in a weight ratio of (IV):(V) of 60:40 - 10:90; (ii) a process for the production of (II) by the mixing of (IV) and (V) in a weight ratio of 60:40 - 10:90; (iii) a pigmented epoxy- or hybrid powder coating composition that contains the mixture (II) as a crosslinking agent; and (iv) the resulting hardened coating. In (1)-(4), R = bivalent, optionally alkyl substituted hydrocarbon; n = 1 or 2; and m = 1, 2 or 3.

---

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**Family list**

1 family member for:

**DE19711225**

Derived from 1 application.

**1 Isocyanate group containing polymer mixture**

Publication Info: **DE19711225 A1 - 1998-09-24**

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) **Offenlegungsschrift**  
 (10) **DE 197 11 225 A 1**

(51) Int. Cl. 6:  
**C 07 D 487/18**  
 C 07 D 487/08  
 C 07 D 471/08  
 C 07 D 251/34  
 C 09 D 5/46  
 C 09 D 5/03  
 C 09 D 175/00  
 C 09 D 163/00

(21) Aktenzeichen: 197 11 225.0  
 (22) Anmeldetag: 18. 3. 97  
 (43) Offenlegungstag: 24. 9. 98

// (C07D 487/18, 251:00,247:02,227:00) (C09D 163/00,167:00) C08G 18/58,18/42, 18/78,18/79

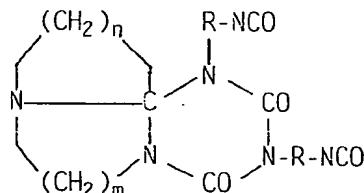
(71) Anmelder:  
 Hüls AG, 45772 Marl, DE

(72) Erfinder:  
 Gras, Rainer, Dr., 44879 Bochum, DE

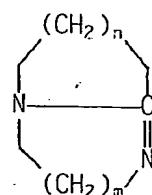
(54) Neue Epoxidharz-Härter, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung

(55) Die Erfindung betrifft isocyanatgruppenhaltige Stoffgemische, enthaltend ein tricyclisches Diisocyanat der Formel

(A)



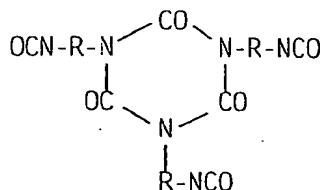
(C)



in der n und m die angegebenen Bedeutungen haben, und ein Diisocyanat der Formel (D) OCN-R-NCO in der R die angegebene Bedeutung hat, in umgesetzter Form im Gewichtsverhältnis von 60 : 40 bis 10 : 90 vorliegen.

und ein isocyanathaltiges Isocyanurat der Formel

(B)



sowie dessen höhere Oligomere, wobei n = 1 oder 2, m = 1, 2 oder 3 ist und R einen zweiwertigen, gegebenenfalls alkylsubstituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet und wobei in dem Stoffgemisch ein cyclisches Amidin der Formel

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue, isocyanatgruppenhaltige Stoffe bzw. Stoffmischungen mit tert. Stickstoffatomen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Epoxid- und Hybrid-Pulverlacken und die danach hergestellten Beschichtungen mit reduziertem Glanz.

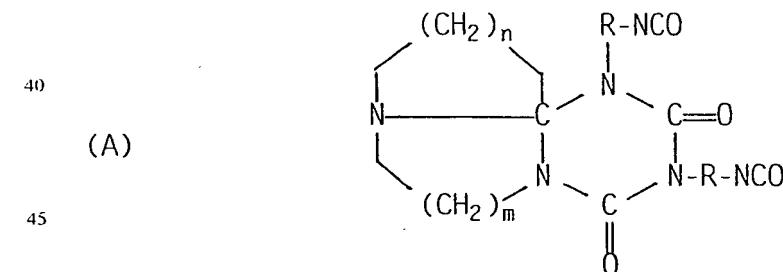
Es besteht nach wie vor großes Interesse an Pulverlacken, die sich zur Herstellung von Beschichtungen mit matter Oberfläche eignen. Die Ursache hierfür ist überwiegend praktischer Natur. Glänzende Oberflächen erfordern ein weitaus größeres Maß an Reinigung und Pflege als matte Oberflächen. Darüber hinaus kann es aus sicherheitstechnischen Gründen gegebenenfalls nicht nur wünschenswert, sondern auch zwingend erforderlich sein, stark reflektierende Flächen zu vermeiden.

Das einfachste Prinzip, eine matte Oberfläche zu erhalten, besteht darin, dem Pulverlack je nach Ausmaß des gewünschten Matteffektes kleinere oder größere Mengen Füllstoffe, wie Kreide, feinverteiltes  $\text{SiO}_2$  oder Bariumsulfat, beizumischen. Diese Zusätze bewirken jedoch eine Verschlechterung der lacktechnischen Filmmeigenschaften, wie Haftung, Flexibilität, Schlagfestigkeit oder Chemikalienbeständigkeit. Die Zugabe von Stoffen, die mit dem Lack unverträglich sind, z. B. Wachse oder Cellulosederivate, bewirkt zwar ebenfalls eine Mattierung, aber geringfügige Änderungen während des Extrudierens führen zu Schwankungen im Oberflächenglanz. Die Reproduzierbarkeit des Matteffektes ist daher nicht gewährleistet.

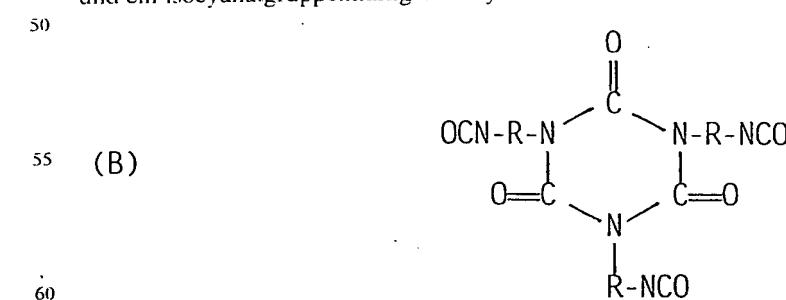
In der Vergangenheit wurden in der Literatur eine Reihe von Patentanmeldungen bekannt, die sich mit der Herstellung von Salzen aus aromatischen Di- und/oder Polycarbonsäuren und tertiären Aminen oder cyclischen Verbindungen mit einem oder mehreren Stickstoffatomen im Ring oder Guanidinen sowie mit deren Verwendung in Epoxid-(EP)- und Hybrid(HB)-Pulverlacken – mit Epoxidharz und carboxylgruppenhaltigem Polyesterharz – sowie mit den daraus hergestellten Beschichtungen mit matter Oberfläche befassten, z. B. DE-OSS 23 24 696, 44 00 928, 44 00 929, 44 00 930 und 44 00 931. Ihnen allen haftet der Nachteil an, daß die Salzbildung in Wasser erfolgt und das Wasser nach erfolgter Salzbildung mit aufwendigen und teuren – hoher Energieverbrauch – Trocknungsprozessen wieder entfernt werden muß. Ein weiterer Nachteil ist darin zu sehen, daß diese Salze lediglich mit den Epoxidgruppen der für die Pulverlackherstellung eingesetzten Harze reagieren; die Hydroxylgruppen liegen somit auch im Pulverlack als freie Gruppen vor und sind bekanntlich mitverantwortlich für den "Kreidungsprozeß" der Beschichtungen, d. h. den Abbau des Bindemittels und damit Zerstörung der Lackoberfläche, wobei die Pigmente, Farb- und Füllstoffe freigesetzt werden. Die OH-Gruppen destabilisieren also die Bindemittel auf Epoxidbasis.

Aufgabe der Erfindung war es daher, neue Vernetzer für EP- und HB-Pulverlacke zu finden, die die Nachteile der bekannten Vernetzer bei der Herstellung und Vernetzung nicht aufweisen. Überraschenderweise konnte diese Aufgabe dadurch gelöst werden, daß die Vernetzer aus cyclischen Amidinen und Diisocyanaten hergestellt wurden, wobei die cyclischen Amidine frei von Zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatomen sind und somit keine NCO-Additionsreaktion, d. h. keine Blockierung der NCO-Gruppen, stattfinden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher isocyanatgruppenhaltige, als Härter für EP- und HB-Lacke sehr gut geeignete Stoffgemische, die ein tricyclisches Diisocyanat der Formel



und ein isocyanatgruppenhaltiges Isocyanurat der Formel



sowie dessen höhere Oligomere enthalten, wobei  $n = 1$  oder  $2$ ,  $m = 1, 2$  oder  $3$  ist und  $R$  einen zweiwertigen, gegebenenfalls alkylsubstituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet und wobei in dem Stoffgemisch ein cyclisches Amidin der Formel



in der n und m die angegebene Bedeutung haben, und ein Diisocyanat der Formel

(D) OCN-R-NCO

in der R die angegebene Bedeutung hat, in umgesetzter Form im Gewichtsverhältnis von 60 : 40 bis 10 : 90 vorliegen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der die Komponenten (A) und (B) enthaltenden Stoffgemische, bei dem man ein cyclisches Amidin der Formel

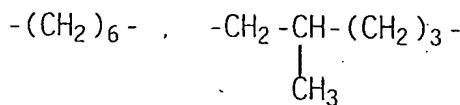
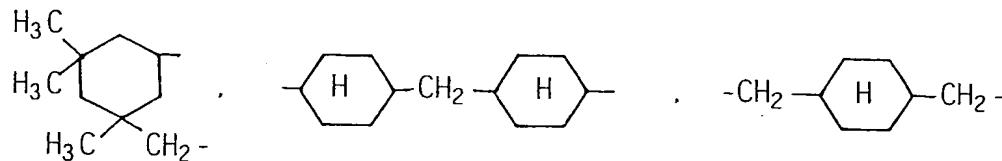


mit einem Diisocyanat der Formel

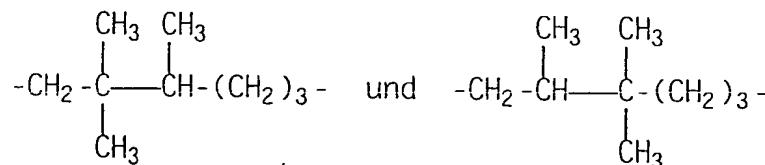
(D) OCN-R-NCO

umsetzt, wobei n, m und R wie zuvor definiert sind.

In bevorzugten Komponenten (A), (B) und (D) bedeutet der Rest R



oder ein Gemisch aus



Bei der Reaktion des cyclischen Amidins (C) mit dem Diisocyanat (D) wendet man die beiden Komponenten im Gewichtsverhältnis von 60 : 40 bis 10 : 90 an. Die erfindungsgemäßen isocyanatgruppenhaltigen Stoffgemische (Vernetzer) enthalten 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, insbesondere 30 bis 40 Gew.-% cyclisches Amidin (C). Sie haben im allgemeinen einen freien NCO-Gehalt zwischen 0,5 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 9 Gew.-%. Die Schmelzbereiche liegen zwischen >200 und 300°C.

Geeignete cyclische Amidine (C) im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise

- (1) 1,5-Diaza-bicyclo-[4.3.0]-nonen-5,
- (2) 1,8-Diaza-bicyclo-[7.4.0]-undecen-7,
- (3) 1,8-Diaza-bicyclo-[5.3.0]-decen-7,
- (4) 1,5-Diaza-bicyclo-[4.4.0]-decen-5 und
- (5) 1,4-Diaza-bicyclo-[3.3.0]-octen-4.

Die cyclischen Amidine (C) sind bekannte Stoffe und zum Teil im Handel erhältlich.

Die erfundungsgemäß eingesetzten Diisocyanate sind insbesondere von aliphatischer, (cyclo)aliphatischer und cycloaliphatischer Struktur. Statt einzelne Vertreter aufzuzählen, wird auf die Literatur verwiesen: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/2, S 51ff. und W. Siefken, Liebigs Annalen der Chemie, Band 562, S. 75 bis 136. Bevorzugt werden in der Regel, der zuvor angegebenen bevorzugten Bedeutung von R entsprechend, die technisch leicht zugänglichen aliphatischen, wie Hexamethylendiisocyanat-1,6 (HDI) und 2-Methyl-pentamethylendiisocyanat-1,5 (DI-51), (cyclo)aliphatischen, wie Isophorondiisocyanat (IPDI), und cycloaliphatischen Diisocyanate, wie 4,4'-Diisocyanatocyclohexylmethan (HMDI). Selbstverständlich können auch beliebige Mischungen der Diisocyanate vorteilhaft verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist, wie erwähnt, ein Verfahren zur Herstellung der erfundungsgemäßen isocyanatgruppenhaltigen Stoffmischungen, die sowohl im Lösemittel als auch bevorzugt lösemittelfrei – diskontinuierlich im Reaktor oder kontinuierlich im Ein- oder Mehrwellenkneter, insbesondere im Zweiwellenextruder – erfolgen kann. Als Lösemittel kommen nur solche in Frage, die mit den Polyisocyanaten nicht reagieren, z. B. Ketone, wie Aceton, Methylketon, Methylisobutylketon, Cyclopentanon und Cyclohexanon; Aromaten, wie Toluol, Xylool, Chlorbenzol und Nitrobenzol; Ester, wie Methyl-, Ethyl und n-Butylacetat; aprotische Lösemittel, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid und Dimethylsulfoxid; sowie beliebige Mischungen der vorgenannten Lösemittel.

Bei der Herstellung mit Lösemittel wird das Diisocyanat (D) im Lösemittel beispielsweise in einem doppelwandigen, ölbefeuerten Reaktor vorgelegt und auf 60 bis 80°C erwärmt. Unter starkem Rühren wird die berechnete Menge cyclisches Amidin (C) so zugesetzt, daß die Temperatur nicht über 130°C steigt. Das Reaktionsgemisch wird nach beendeter Zugabe noch so lange erhitzt, bis der gewünschte NCO-Gehalt erreicht wird. Der Reaktionsverlauf wird mittels titrimetrischer NCO-Bestimmung kontrolliert. Nach Beendigung der Umsetzung wird das Lösemittel entfernt und das Produkt gegebenenfalls im Vakuumtrockenschrank vom Restlösemittel befreit und zerkleinert.

Als vorteilhafte Herstellungsvariante hat sich die lösemittelfreie Synthese erwiesen. Das Diisocyanat (D) wird im Reaktor vorgelegt und auf ca. 100°C erwärmt. Unter starkem Rühren wird die berechnete Menge cyclisches Amidin (C) so zugesetzt, daß die Temperatur nicht über 200°C steigt. Nach beendeter Amidin-Zugabe wird bei 200°C noch so lange weitergerührt, bis der gewünschte NCO-Gehalt erreicht ist. Die Schmelze wird abgekühlt und zerkleinert. Zur Verwendung als Vernetzer werden die isocyanatgruppenhaltigen Stoffmischungen auf eine Korngröße von < 100 µm, vorzugsweise von < 50 µm und insbesondere von < 30 µm vermahlen.

In dem Reaktionsprodukt wurde <sup>13</sup>C NMR-spektroskopisch das tricyclische Diisocyanat (A) nachgewiesen, das ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist. Es wirkt, wie die erfundungsgemäße cyanatgruppenhaltige Stoffmischung, als Vernetzer für EP-Pulverlacke und HB-Pulverlacke. Da jedoch die Isolierung aufwendig ist, verwendet man zweckmäßig die Stoffmischung.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend pigmentierte Epoxid- und Hybrid-Pulverlacke, die als Härter die erfundungsgemäße Stoffmischung enthalten.

Zur Herstellung dieser Pulverlacke auf Basis von Polyepoxiden und gegebenenfalls carboxylgruppenhaltiger Polymerer, die bei der Härtung Überzugsmassen mit reduziertem Glanz ergeben, werden die erfundungsgemäßen cyanatgruppenhaltigen Stoffmischungen als Vernetzer in Mengen von 3 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Epoxidharz und gegebenenfalls vorhandenen carboxylgruppenhaltigen Polymeren, eingesetzt. Die verwendeten Polyepoxide sind feste, harzartige Stoffe, die im Bereich von 60 bis 150°C, vorzugsweise von 70 bis 110°C schmelzen und die im Durchschnitt mehr als eine 1,2-Epoxidgruppe pro Molekül enthalten. Bevorzugt werden handelsübliche EP-Harze, wie sie durch Umsetzung von Bisphenol A und Epichlorhydrin erhalten werden, mit einem EP-Äquivalentgewicht zwischen 400 und 3.000, bevorzugt zwischen 800 und 1.000.

Bei den carboxylgruppenhaltigen Polymeren handelt es sich um Polyesterpolycarbonsäuren, die aus Polyolen und Polycarbonsäuren bzw. deren Derivaten hergestellt werden. Der Schmelzbereich dieser sauren Polyester liegt in einem Bereich von 60 bis 160°C, vorzugsweise von 80 bis 120°C; ihre Säurezahl variiert von 10 bis 150 mg KOH/g, vorzugsweise von 30 bis 60 mg KOH/g. Die OH-Zahlen sollen unter 10 mg KOH/g liegen.

Für die Herstellung der erfundungsgemäß zu verwendenden Polyesterpolycarbonsäuren werden Polycarbonsäuren, wie Oxal-, Adipin-, 2.2.2(2.4.4)-Trimethyladipin-, Azelain-, Sebacin-, Decandicarbon-, Dodecandicarbon-, Fumar-, Phthal-, Isophthal-, Terephthal-, Trimellith-, und Pyromellithsäure, eingesetzt. Als Polyole für die sauren Polyester werden zumeist die folgenden verwendet: Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- und 2,3-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 2-Methyl-1,5-pentandiol, Neopentylglykol, 1,12-Dodecandiol, 2,2,4-(2,4,4)-Trimethyl-1,6-hexandiol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, Cyclohexan-1,4-diol, Diethylenglykol, Triethylenglykol sowie Dipropylenglykol. Selbstverständlich können auch Hydroxylgruppen enthaltende Polyester, die nach bekannten Verfahren aus Polycarbonsäuren und Polyolen hergestellt werden, mit Polycarbonsäuren und/oder Polycarbonsäureanhydriden zu den Polyesterpolycarbonsäuren umgesetzt werden.

Die Mengen der einzelnen Pulverlackbindermittelkomponenten können weitgehend variiert werden. Im Falle der ausschließlichen Verwendung der handelsüblichen EP-Harze auf Basis von Bisphenol-A und Epichlorhydrin beträgt die Vernetzerkonzentration 3 bis 20 Gew.-%. Im Falle der Verwendung von Gemischen aus Epoxidharzen vom Typ der Diglycidylether des Bisphenols A und carboxylgruppenhaltiger Polyester richtet sich das Mengenverhältnis nach der Säurezahl des letzteren. So wird z. B. üblicherweise bei einer Säurezahl von 30 bis 50 mg KOH/g das Gewichtsverhältnis EP-Harz/carboxylgruppenhaltiger Polyester 60 : 40 bis 80 : 20, vorzugsweise etwa 70 : 30 betragen. Die Konzentration des Vernetzers beträgt in diesem Fall 2 bis 14 Gew.-%.

Zur Herstellung des Pulverlackes werden die Bindemittel zusammen mit dem Verlaufsmittel. Pigment und/oder Füllstoff und den UV- wie Oxidationsstabilisatoren zunächst gemischt und in einem Extruder bei ca. 100°C homogenisiert. Die extrudierte Masse wird nach Abkühlung auf Raumtemperatur zu einem Pulverlack gemahlen, wobei die mittlere Teilchengröße ca. 40 bis 80 µm, vorzugsweise ca. 50 µm betragen sollte.

Das Auftragen der so hergestellten Pulverlacke auf geeignete Substrate kann nach den bekannten Verfahren, z. B. durch elektrostatisches Pulversprühen oder Wirbelsintern, erfolgen. Nach dem Auftragen des Pulverlackes nach einem

# DE 197 11 225 A 1

der genannten Verfahren werden die beschichteten Substrate zur Aushärtung auf Temperaturen von 150 bis 220°C innerhalb von 30 bis 6 Minuten erhitzt. Die so hergestellten Lackfilme zeichnen sich durch guten Verlauf und eine hervorragende Lösemittelbeständigkeit sowie eine matte Oberfläche aus, wobei der Glanzgrad in einem weiten Bereich beliebig einstellbar ist.

Die so gehärteten EP- und HB-Pulverlacke sind ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die im folgenden experimentellen Teil enthaltenen Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, nicht aber ihren Anwendungsbereich begrenzen, wie er in den Patentansprüchen definiert ist.

## Experimenteller Teil

### A. Herstellung der erfindungsgemäßen isocyanatgruppenhaltigen Stoffgemische

#### Allgemeine Herstellungsvorschrift

Das Diisocyanat (D) wird – gegebenenfalls im Lösemittel – im Reaktor vorgelegt und auf 60 bis 100°C erhitzt. Unter starkem Rühren und Inertgasatmosphäre wird die berechnete Menge des cyclischen Amidins (C) so zugesetzt, daß die Temperatur nicht über 120 bis 200°C steigt. Das Reaktionsgemisch wird nach Beendigung der Zugabe noch so lange weitererhitzt, bis der gewünschte NCO-Gehalt erreicht ist. Der Reaktionsverlauf wird mittels titrimetrischer NCO-Bestimmung kontrolliert. Anschließend wird das Produkt abgekühlt und gegebenenfalls von Lösemittel befreit. Die Verfahrensprodukte, unabhängig ob aus Lösemittel oder lösemittelfrei synthetisiert, werden vor dem Pulver-Einsatz auf eine Korngröße von < 100 µm, vorzugsweise von < 50 µm, insbesondere von < 30 µm vermahlen.

Die folgende Tabelle gibt die Zusammensetzung sowie die physikalischen und chemischen Kenndaten wieder.

Tabelle 1

#### Erfindungsgemäße Epoxid- und Hybrid-Pulverlack-Vernetzer

Bei- spiel	Zusammensetzung (Gew.-%)			Physik. und chem. Kenndaten	
	IPDI	HMDI	cycl. Amidin	NCO-Geh., frei (Gew.-%)	Schmelzber. (°C)
1	70	-	30 (1)	6,2	240-249
2	70	-	30 (2)	8,0	235-240
3	65	-	35 (2)	3,5	>250
4	60	-	40 (1)	1,8	>250
5	60	-	40 (2)	1,4	>250
6	60	-	40 (3)	1,1	>250
7	50	-	50 (2)	0,6	>250
8	-	60	40 (1)	1,9	>250
9	-	60	40 (2)	1,3	>250
10	30	30	40 (2)	1,7	>250

#### B. Epoxidharz

In allen Anwendungsbeispielen wurde als Epoxidharzverbindung ein Epoxidharz auf Bisphenol-A-Basis eingesetzt, das ein Epoxid-Äquivalentgewicht von 900 bis 1.000, einen Epoxidwert von 0,10 bis 0,11, einen Hydroxylwert von 0,34 und einen Schmelzbereich von 96 bis 104°C besaß.

#### C. Epoxidharz-Pulverlacke (EP-Pulverlacke)

Zur Herstellung der Pulverlacke wurden die gemahlenen Produkte -- erfindungsgemäße Vernetzer, Epoxidharz und

# DE 197 11 225 A 1

Verlaufsmittel-Masterbatch\* – mit dem Weißpigment ( $TiO_2$ ) in einem Kollergang innig vermischt und anschließend im Extruder bei 90 bis 100°C homogenisiert. Nach dem Erkalten wurde das Extrudat gebrochen und in einer Stiftmühle auf eine Korngröße von < 100  $\mu m$  gemahlen. Das so hergestellte Pulver wurde mit einer elektrostatischen Pulverspritzanlage bei 60 kV auf entfettete, gegebenenfalls vorbehandelte Stahlbleche appliziert und in einem Umlufttrockenschrank eingearbeitet.

5 \* Verlaufsmittel-Masterbatch:

10 10 Gew.-% Verlaufsmittel MODAFLOW® der Fa. Monsanto werden mit dem Epoxidharz in der Schmelze homogenisiert und nach dem Erstarren zerkleinert.

15 10 Die Abkürzungen in den folgenden Tabellen bedeuten:

SD = Schichtdicke in  $\mu m$

ET = Tiefung nach Erichsen in mm (DIN 53 156)

15 GS = Gitterschnittprüfung (DIN 53151)

GG 60°  $\alpha$  = Messung des Glanzes nach Gardner (ASTM-D 5233)

Imp. rev. = Impact reverse in g · m.

20 Die Berechnung der Lackformulierungen erfolgt nach folgendem Schema:

20 B – V = EP

B = 100 – Z.

25 Dabei sind

25 EP = Gew.-% Epoxid

B = Gew.-% Bindemittel

V = Gew.-% Vernetzer

Z = Gew.-% Zuschlagstoffe

30 [40 Gew.-% Weißpigment ( $TiO_2$ ),  
0.5 Gew.-% Verlaufsmittel]

35

40

45

50

55

60

65

## Lackbeispiele

Tabelle 2

Bei- spiel C	Vernetzer Gew.- %	ge- mäß	Härtung °C min	Lack-Kenndaten				
				SD	GS	ET	Imp. rev.	GG 60°‡
1	5	A 2	200° 15-25	50/70	0	5,5/7,0	115,2	31-34
	6			47/63	0	6,1/6,7	115,2	41-45
3	5	A 4	200° 20	51/67	0	4,7/4,9	<115,2	43-47
4	4	A 5	200° 10-25	79/95	0	7,0/7,5	115,2	14-18
	5			71/81	0	4,6/4,7	115,2	38-43
	6,5			70/80	0	5,8/6,4	230,4	44-45
7	5	A 7	200° 15	73/87	0	5,3/6,1	115,2	28-35
8	4	A 9	200° 15-20	62/88	0	7,0/7,5	230,4	22-23
	5			58/86	0	9,0	230,4	38-40
10	5	A 10	200° 15-20	58/74	0	7,2/8,3	230,4	33-38

## D. Carboxylgruppenhaltiger Polyester

Zur Herstellung von Hybrid-Pulverlacken wurde der nachfolgend beschriebene carboxylgruppenhaltige Polyester mit 55 folgenden Kenndaten eingesetzt:

Säurezahl: 36 mg KOH/g

Schmelzbereich: 91-94°C

Glasumwandlungstemperatur: 64°C

Viskosität bei 160°C: 58.000 mPa · s

## E. Hybrid-Pulverlacke

Die Aufarbeitung der Rohstoffe sowie die Herstellung und Applikation erfolgen analog Abschnitt C. 65

## Lackbeispiele

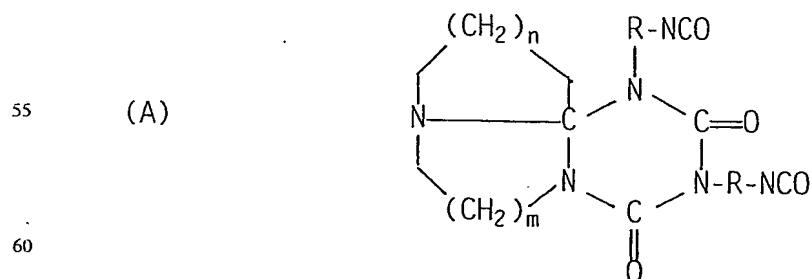
Tabelle 3

Beispiel E	Formulierung		Lack-Kenndaten					
	Gew.-%	gemäß	SD	GS	ET	Imp. rev.	GG 60°‡	
1	3 39,7 16,8 40,0 0,5	A 5 B D TiO <sub>2</sub> Verlaufsmittel	43/55	0	6,5/7,0	345,6	35-36	
2	5 39,7 14,8 40,0 0,5	A 5 B D TiO <sub>2</sub> Verlaufsmittel	75/84	0	2,9/3,5	115,2	41-44	
3	5 39,7 14,8 40,0 0,5	A 9 B D TiO <sub>2</sub> Verlaufsmittel	55/63	0	5,4/6,1	115,2	58-61	

Bemerkung: Härtungsbedingungen 200°C/10-15'; 180°C/20-25'

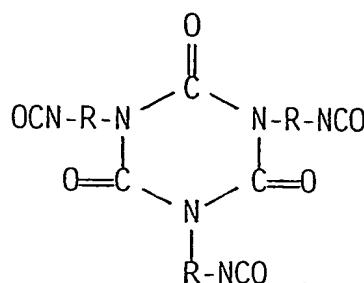
## Patentansprüche

50 1. Isocyanatgruppenhaltige Stoffgemische, enthaltend ein tricyclisches Diisocyanat der Formel



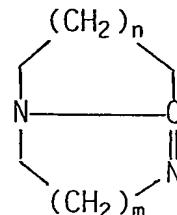
und ein isocyanathaltiges Isocyanurat der Formel

(B)



sowie dessen höhere Oligomere, wobei  $n = 1$  oder  $2$ ,  $m = 1, 2$  oder  $3$  ist und  $R$  einen zweiwertigen, gegebenenfalls alkylsubstituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet und wobei in dem Stoffgemisch ein cyclisches Amidin der Formel

(C)



in der  $n$  und  $m$  die angegebenen Bedeutung haben, und ein Diisocyanat der Formel

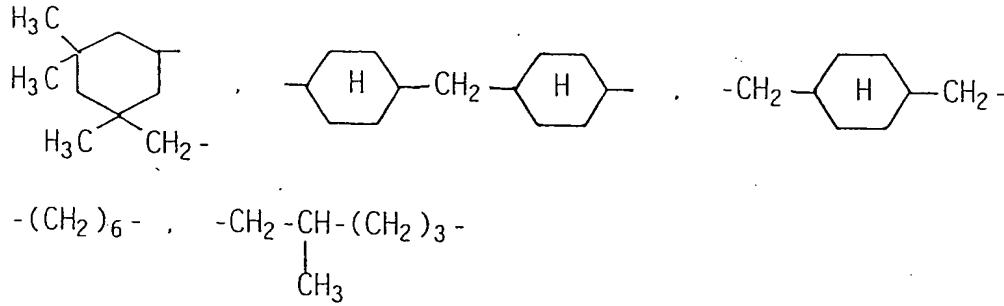
(D) OCN-R-NCO

in der R die angegebene Bedeutung hat, in umgesetzter Form im Gewichtsverhältnis von 60 : 40 bis 10 : 90 vorliegen.

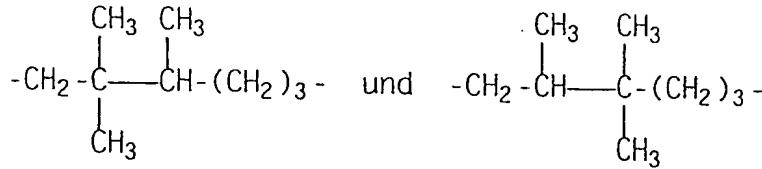
2. Stoffgemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an cyclischem Amidin (C) zwischen 10 und 60 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 20 und 50 Gewichtsprozent, und der freie NCO-Gehalt zwischen 0,5 und 12 Gew.-% liegt.

3. Stoffgemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an cyclischem Amidin (C) zwischen 30 und 40 Gewichtsprozent und der freie NCO-Gehalt zwischen 1 und 9 Gew.-% liegt. 3

4. Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Substituent R



oder ein Gemisch aus

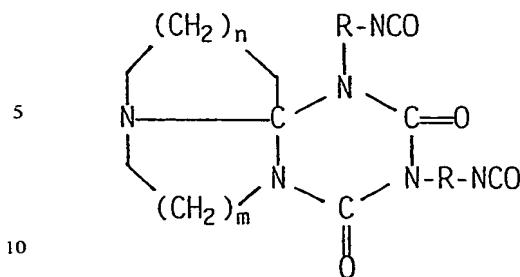


bedeutet.

5. Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als bevorzugte Diisocyanate Isophorondiisocyanat und 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan allein oder in beliebigen Mischungen verwendet werden.

6. Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als bevorzugte cyclische Amidine (C) 1,5-Diaza-bicyclo-[4.3.0]-nonen-5, 1,8-Diaza-bicyclo-[7,4,0]-undecen-7 oder 1,8-Diazabicyclo-[5,3,0]-decen-7 eingesetzt werden.

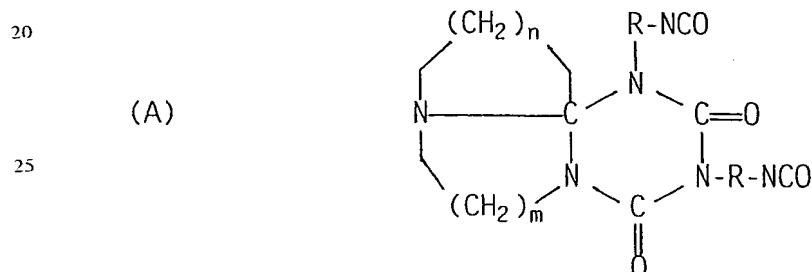
## 7. Tricyclisches Diisocyanat der Formel



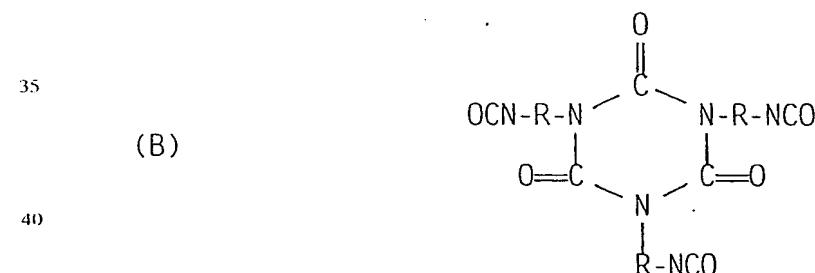
in der  $n = 1$  oder  $2$  und  $m = 1, 2$  oder  $3$  ist und  $R$  einen zweiseitigen, gegebenenfalls alkylsubstituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet.

15 8. Tricyclisches Diisocyanat nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest  $R$  die in Anspruch 4 angegebene Bedeutung hat.

9. Verfahren zur Herstellung von isocyanatgruppenhaltigen Stoffgemischen, enthaltend ein tricyclisches Diisocyanat der Formel



30 und ein isocyanathaltiges Isocyanurat der Formel



45 sowie dessen höhere Oligomere, wobei  $n = 1$  oder  $2$ ,  $m = 1, 2$  oder  $3$  ist und  $R$  einen zweiseitigen, gegebenenfalls alkylsubstituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man ein cyclisches Amidin der Formel



mit einem Diisocyanat der Formel

(D) OCN-R-NCO

60 umgesetzt, wobei  $n$ ,  $m$  und  $R$  die angegebene Bedeutung haben und das Gewichtsverhältnis der Komponenten (C) und (D) von 60 : 40 bis 10 : 90 beträgt.

65 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente (C) 10 bis 60 Gewichtsprozent, insbesondere 20 bis 50 Gewichtsprozent beträgt.

11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente (C) 30 bis 40 Gewichtsprozent beträgt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion im Lösemittel oder lösemittelfrei, diskontinuierlich im Reaktor oder kontinuierlich im Ein- oder Zweiwellenkneter erfolgt.

# DE 197 11 225 A 1

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei 60 bis 200°C durchführt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensprodukte auf eine Korngröße < 100 µm, vorzugsweise < 50 µm und insbesondere < 30 µm vermahlen werden.
15. Pigmentierter EP- oder HB-Pulverlack, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Vernetzer enthält.
16. Pigmentierter Pulverlack nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß als Lackharz ein Epoxidharz (EP-Pulverlack) oder ein Epoxidharz und ein carboxylgruppenhaltiges Polyesterharz (HB-Pulverlack) eingesetzt werden.
17. Pigmentierter Pulverlack nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß er ein EP-Pulverlack ist, der den erfundungsgemäßen Vernetzer in Mengen von 3 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Epoxidharzes, enthält.
18. Pigmentierter Pulverlack nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß er ein HB-Pulverlack ist, der den erfundungsgemäßen Vernetzer in Mengen von 2 bis 14 Gewichtsprozent, bezogen auf die Summe der Gewichte des eingesetzten Epoxidharzes und des carboxylgruppenhaltigen Polyesterharzes, enthält.
19. Pigmentierter HB-Pulverlack nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Epoxidharz zu carboxylgruppenhaltigem Polyesterharz 60 : 40 bis 80 : 20 beträgt.
20. Gehärteter Pulverlack nach einem der Ansprüche 15 bis 19.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**